

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-151545

(43)Date of publication of application : 23.05.2003

(51)Int.Cl. H01M 4/52
H01M 4/32

(21)Application number : 2001-343617 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC
IND CO LTD

TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 08.11.2001 (72)Inventor : HAYASHI SEI
MORISHITA NOBUYASU

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE SUBSTANCE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY AND POSITIVE ELECTRODE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active substance for an alkaline storage battery and a positive electrode for the alkaline storage battery using the same wherein the alkaline storage battery having a high output and reliability can be manufactured.

SOLUTION: Particles in which micro pores are formed are used for these substance and electrode. The composition formula of the particles is expressed as $(\text{Ni}_{1-a-b}\text{Co}_a\text{X}_b)(\text{OH})_2$ ($0.01 \leq a \leq 0.06$ and $0.01 \leq b \leq 0.06$. X is at least one element selected from a group consisting of cadmium, calcium, zinc and magnesium). The volume of the micro pore per 1 g of the particles is 0.01 cm³ or more and 0.03 cm³ or less, and the specific surface area of the particles is 5 m²/g or more and 20 m²/g or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-151545
(P2003-151545A)

(43) 公開日 平成15年5月23日 (2003.5.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 4/52		H 0 1 M 4/52	5 H 0 5 0
4/32		4/32	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-343617 (P2001-343617)

(22) 出願日 平成13年11月8日 (2001.11.8)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 林 聖

静岡県湖西市境宿555番地 パナソニック
E V エナジー株式会社内

(74) 代理人 110000040

特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用正極活物質およびそれを用いたアルカリ蓄電池用正極

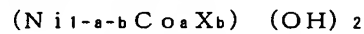
(57) 【要約】

【課題】 出力および信頼性が高いアルカリ蓄電池を製造できるアルカリ蓄電池用正極活物質およびそれを用いたアルカリ蓄電池用正極を提供する。

【解決手段】 細孔が形成された粒子を用いる。上記粒子の組成式は、 $(Ni_{1-a-b}Co_aX_b)(OH)_2$ (ただし、 $0.01 \leq a \leq 0.06$ 且つ $0.01 \leq b \leq 0.06$ である。Xは、カドミウム、カルシウム、亜鉛およびマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である。) で表され、上記粒子1グラムあたりの上記細孔の容積が 0.01 cm^3 以上 0.03 cm^3 以下であり、上記粒子の比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 細孔が形成された粒子からなるアルカリ蓄電池用正極活物質であって、前記粒子の組成式が、



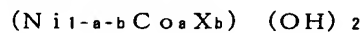
(ただし、 $0.01 \leq a \leq 0.06$ 且つ $0.01 \leq b \leq 0.06$ である。Xは、カドミウム、カルシウム、亜鉛およびマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である。) で表され、

前記粒子1グラムあたりの前記細孔の容積が 0.01 cm^3 以上 0.03 cm^3 以下であり、

前記粒子の比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項2】 コバルトおよび前記少なくとも1つの元素が、水酸化ニッケル中に固溶している請求項1に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項3】 細孔が形成された粒子からなる活物質を含むアルカリ蓄電池用正極であって、前記粒子の組成式が、



(ただし、 $0.01 \leq a \leq 0.06$ 且つ $0.01 \leq b \leq 0.06$ である。Xは、カドミウム、カルシウム、亜鉛およびマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である。) で表され、

前記粒子1グラムあたりの前記細孔の容積が 0.01 cm^3 以上 0.03 cm^3 以下であり、

前記粒子の比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるアルカリ蓄電池用正極。

【請求項4】 コバルトおよび前記少なくとも1つの元素が、水酸化ニッケル中に固溶している請求項3に記載のアルカリ蓄電池用正極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アルカリ蓄電池用正極活物質およびそれを用いたアルカリ蓄電池用正極に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、携帯電話やノート型コンピューターといった携帯情報機器の普及に伴い、小型軽量でエネルギー密度が高い二次電池が切望されている。また、電気自動車やハイブリッド車用の電源としても出力およびエネルギー密度が高い二次電池の開発が切望されている。これらの問題を解決するために、以下の方法が提案されている。

【0003】 特開平5-21064号公報には、Cd、Ca、Zn、Mg、Fe、CoおよびMnから選ばれる少なくとも1つの元素を1wt%~7wt%固溶した水酸化ニッケル粒子を用いた活物質が開示されている。この活物質は、たとえば、粒径が $10 \mu\text{m}$ ~ $30 \mu\text{m}$ の球状の水酸化ニッケル粒子と、粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下の非球

状の水酸化ニッケル粒子とを含む。

【0004】 また、特開平5-182663号公報では、Co、Zn、Mg、CdおよびBaから選ばれる少なくとも1つの元素が固溶され、内部の細孔容積が $0.14 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下の水酸化ニッケル粒子を用いた活物質が開示されている。

【0005】 上記従来の活物質によれば、活物質の充填密度を高めたり利用率を高めたりすることができるため高容量化を図ることができる。また、 $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成を抑制できるため長寿命化が可能である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、電気自動車やハイブリッド車用の電源に用いるためには、アルカリ蓄電池のさらなる高性能化が求められている。たとえば、電気自動車やハイブリッド車用の電源に用いるためには、幅広い温度領域において、寿命が長く出力が高いことが必須とされる。さらに、自己放電特性や保存特性を向上させて信頼性を高めることが求められている。これに対して、従来の活物質では、正極活物質中に固溶されたZn、Mg、Cd、またはBaの量が増加するにつれて、自己放電特性、保存特性および高温時の充電効率が低下するため、これらの特性低下の改善が求められている。

【0007】 上記の状況に鑑み、本発明は、出力および信頼性が高いアルカリ蓄電池を製造できるアルカリ蓄電池用正極活物質およびそれを用いたアルカリ蓄電池用正極を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明のアルカリ蓄電池用正極活物質は、細孔が形成された粒子からなるアルカリ蓄電池用正極活物質であって、前記粒子の組成式が、



(ただし、 $0.01 \leq a \leq 0.06$ 且つ $0.01 \leq b \leq 0.06$ である。Xは、カドミウム、カルシウム、亜鉛およびマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である。) で表され、前記粒子1グラムあたりの前記細孔の容積が 0.01 cm^3 以上 0.03 cm^3 以下(水銀圧入法または窒素ガス吸着法で測定した値である)であり、前記粒子の比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下(BET法によって測定した値である)である。この正極活物質によれば、出力および信頼性が高いアルカリ蓄電池を製造できる。

【0009】 上記本発明の正極活物質では、コバルトおよび前記少なくとも1つの元素が、水酸化ニッケル中に固溶していることが好ましい。

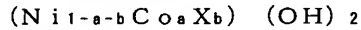
【0010】 また、本発明のアルカリ蓄電池用正極は、上記本発明のアルカリ蓄電池用正極活物質を含む正極である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0012】（実施形態1）実施形態1では、本発明の正極活物質について説明する。

【0013】実施形態1の正極活物質は、細孔が形成された粒子（以下、粒子Aという場合がある）からなる。粒子Aは、組成式



（ただし、 $0.01 \leq a \leq 0.06$ 且つ $0.01 \leq b \leq 0.06$ である。Xは、カドミウム、カルシウム、亜鉛およびマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である。）で表される。この実施形態1の正極活物質を用いることによって、自己放電特性および保存特性を改善することができ、アルカリ蓄電池の性能を飛躍的に向上させることができる。そのため、実施形態1の正極活物質を用いることによって電気自動車やハイブリッド車に好適なアルカリ蓄電池を製造できる。

【0014】粒子Aには細孔が形成されている。粒子A：1グラムあたりの細孔の容積は 0.01 cm^3 以上 0.03 cm^3 以下である。そして、粒子Aの比表面積は、 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。細孔の容積および粒子Aの比表面積を上記範囲とすることによって、活物質と電解液との接触面積を十分に確保でき、かつ十分なタップ密度を確保できるために、反応抵抗を低減することができ、その結果出力を高めることができる。細孔の容積および粒子Aの比表面積の制御は、たとえば、上記少なくとも1つの元素（元素X）を水酸化ニッケルに固溶させて水酸化ニッケルの結晶に歪みを生じさせることによって容易に行うことができる。

【0015】粒子Aでは、コバルトおよび上記少なくとも1つの元素（元素X）が、水酸化ニッケル中に固溶していることが好ましい。この構成によれば、自己放電特性および高温充電効率がさらに向上する。

【0016】実施形態1の正極活物質は、粒子Aによって構成される粉末の形態で正極に利用される。粒子Aの粒径については特に限定はないが、たとえば $5 \mu\text{m}$ ～ $20 \mu\text{m}$ の範囲内（好ましくは $7 \mu\text{m}$ ～ $15 \mu\text{m}$ の範囲内）である。

【0017】実施形態1の正極活物質は、実施例で説明する方法によって製造できる。実施形態1の正極活物質を用いることによって、出力が高く、自己放電特性や保存特性が優れたアルカリ蓄電池を製造できる。

【0018】（実施形態2）実施形態2では、本発明の正極について説明する。実施形態2のアルカリ蓄電池用正極は、実施形態1の正極活物質を用いた正極である。この正極は、金属製の支持体と支持体に支持された活物質とを含む。金属製の支持体には発泡ニッケルなどを用いることができる。実施形態2の正極は、実施例で説明する方法で製造できる。

【0019】

【実施例】以下に、本発明の正極活物質、およびそれを用いた正極ならびにアルカリ蓄電池を作製した一例について説明する。

【0020】まず、以下の方法で正極活物質を作製した。最初に、硫酸ニッケルを主な溶質として含む水溶液を用意した。この水溶液には、必要に応じて、カドミウム、カルシウム、亜鉛、またはマグネシウムとコバルトとを所定量だけ添加した。これらは、硫酸塩または硝酸塩の形態で添加した。この水溶液に、アンモニア水および水酸化ナトリウム水溶液を添加し、温度およびpHを制御しながら攪拌することによって、本発明の正極活物質の粉末を析出させた。このとき、細孔の容積や比表面積が異なる正極活物質を得るために、反応槽内での反応生成物の滞留時間、および水溶液のpHおよび温度を制御した。具体的には、水溶液のpHを12.0～13.5の範囲内で変化させ、水溶液の温度を 25°C ～ 65°C の範囲内で変化させ、反応生成物の滞留時間を12時間～36時間の範囲内で変化させた。

【0021】このようにして作製した正極活物質について、組成、比表面積および細孔の容積を測定した。比表面積は、窒素ガスの吸着量によるBET法によって測定した。また、細孔の容積は窒素ガスの吸着法または水銀圧入法によって測定した。測定結果を表1に示す。

【0022】

【表1】

サンプル No.	組成式 (Ni _{1-a-b} Co _a X _b)(OH) ₂	a	b	X	比表面積 m ² /g	内部 細孔容積 cm ³ /g
1	Ni(OH) ₂	0.00	0.00	—	12.1	0.025
2	Ni _{0.99} Co _{0.01} (OH) ₂	0.01	0.00	—	12.2	0.024
3	Ni _{0.99} Zn _{0.01} (OH) ₂	0.00	0.01	Zn	12.3	0.023
4	Ni _{0.98} Co _{0.01} Zn _{0.01} (OH) ₂	0.01	0.01	Zn	11.5	0.026
5	Ni _{0.93} Co _{0.01} Zn _{0.06} (OH) ₂	0.01	0.06	Zn	11.3	0.025
6	Ni _{0.93} Co _{0.06} Zn _{0.01} (OH) ₂	0.06	0.01	Zn	11.8	0.024
7	Ni _{0.98} Co _{0.05} Zn _{0.05} (OH) ₂	0.06	0.06	Zn	11.4	0.023
8	Ni _{0.87} Co _{0.06} Zn _{0.07} (OH) ₂	0.06	0.07	Zn	11.5	0.022
9	Ni _{0.87} Co _{0.07} Zn _{0.06} (OH) ₂	0.07	0.06	Zn	11.9	0.023
10	Ni _{0.98} Co _{0.01} Cd _{0.01} (OH) ₂	0.01	0.01	Cd	12.0	0.024
11	Ni _{0.98} Co _{0.06} Cd _{0.06} (OH) ₂	0.06	0.06	Cd	12.0	0.023
12	Ni _{0.98} Co _{0.01} Ca _{0.01} (OH) ₂	0.01	0.01	Ca	12.1	0.023
13	Ni _{0.98} Co _{0.06} Ca _{0.06} (OH) ₂	0.06	0.06	Ca	11.8	0.022
14	Ni _{0.98} Co _{0.01} Mg _{0.01} (OH) ₂	0.01	0.01	Mg	12.4	0.023
15	Ni _{0.98} Co _{0.06} Mg _{0.06} (OH) ₂	0.06	0.06	Mg	11.8	0.024
16	Ni _{0.94} Co _{0.03} Zn _{0.03} (OH) ₂	0.03	0.03	Zn	4.3	0.022
17	Ni _{0.94} Co _{0.03} Zn _{0.03} (OH) ₂	0.03	0.03	Zn	22.5	0.028
18	Ni _{0.94} Co _{0.03} Zn _{0.03} (OH) ₂	0.03	0.03	Zn	12.4	0.008
19	Ni _{0.94} Co _{0.03} Zn _{0.03} (OH) ₂	0.03	0.03	Zn	11.8	0.033
20	Ni _{0.94} Co _{0.03} Zn _{0.03} (OH) ₂	0.03	0.03	Zn	5.0	0.021
21	Ni _{0.94} Co _{0.03} Zn _{0.03} (OH) ₂	0.03	0.03	Zn	20.0	0.028
22	Ni _{0.94} Co _{0.03} Zn _{0.03} (OH) ₂	0.03	0.03	Zn	8.5	0.010
23	Ni _{0.94} Co _{0.03} Zn _{0.03} (OH) ₂	0.03	0.03	Zn	13.3	0.030

【0023】表1中、細孔容積の単位 [cm³/g] は、活物質1グラムあたりの細孔の容積を意味する。また、表1に示したサンプルのうち、サンプル1～3、8、9、16～19は、比較例のサンプルである。

【0024】次に、表1に示した活物質を用いて、以下の方法で正極板を作製した。まず、表1に示した活物質粉末100質量部（重量部）と水酸化コバルト粉末5質量部と一酸化コバルト粉末5質量部と水酸化カルシウム粉末1質量部とに水を加えて練合し、ペーストを作製した。次に、このペーストを、支持体である発泡状ニッケル（多孔度95%、面密度450g/m²）に充填し、乾燥、加圧したのち所定の寸法（厚さ：0.5mm、幅：35mm、長さ：110mm）に切断した。このようにして、理論容量が1000mAhの正極を作製した。

【0025】次に、これらの正極を用いてAAサイズの密閉型ニッケル・水素蓄電池を作製した。作製したアルカリ蓄電池の一部分斜視図を図1（ハッチングは省略する）に模式的に示す。図1のアルカリ蓄電池10は、ケース11と、ケース11内に封入された正極板12、負極板13、電解液（図示せず）、および正極板12と負極板13との間に配置されたセパレータ14と、安全弁を備える封口板15とを含む。負極板13には、水素

吸蔵合金（MmNi_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.4}Al_{0.3}、Mm：ミッシュメタル）を使用した負極を用いた。セパレータ14には、スルホン化されたポリプロピレンセパレータを用いた。アルカリ蓄電池の作製では、まず、上述した正極板12と負極板13とをセパレータ14を挟んで渦巻き状に巻回し、負極端子を兼ねるケース11に挿入した。その後、比重が1.3である水酸化カリウム水溶液に水酸化リチウムを20g/lだけ溶解したアルカリ電解液を2.0cm³注液した。その後、封口板15によってケース11を封口し、アルカリ蓄電池（ニッケル・水素二次電池）を得た。

【0026】表1のサンプル1、サンプル2～サンプル23の活物質を用いて作製した電池を、それぞれ、電池1、電池2～電池23とする。これらの電池について特性を評価した結果を以下に述べる。

【0027】まず、環境温度を変えて充放電を行い、環境温度と利用率との関係について調べた。充放電は、2000mA（理論容量の2CA）で行った。評価結果を表2に示す。また、代表的な挙動を示す電池1、4および8について、環境温度と利用率との関係を図2に示す。

【0028】

【表2】

サンプル	利用率 [%]				
	環境温度 -25℃	環境温度 0℃	環境温度 25℃	環境温度 45℃	環境温度 65℃
電池 1	70.0	85.0	88.0	80.0	40.0
電池 2	71.0	86.0	95.0	85.0	45.0
電池 3	66.0	80.0	90.0	81.0	42.0
電池 4	80.0	90.0	95.5	88.0	80.0
電池 5	80.5	91.0	94.5	87.5	80.5
電池 6	80.5	91.5	94.5	87.5	80.0
電池 7	81.0	90.0	95.0	88.0	80.5
電池 8	72.0	84.0	90.0	80.0	70.0
電池 9	74.0	85.0	92.0	81.0	69.0
電池 10	80.5	90.0	95.5	88.0	80.5
電池 11	81.0	90.0	95.0	88.5	81.0
電池 12	80.5	89.5	94.5	87.5	80.0
電池 13	80.0	90.5	95.0	88.0	80.5
電池 14	80.0	90.0	94.5	88.5	81.0
電池 15	80.5	90.5	95.0	88.0	81.0
電池 16	70.0	80.0	90.0	80.0	42.0
電池 17	70.5	81.0	91.0	81.0	41.0
電池 18	69.5	81.0	90.0	80.5	40.0
電池 19	72.0	82.0	90.5	79.0	38.0
電池 20	80.0	90.5	95.0	88.5	80.5
電池 21	81.5	91.0	95.5	88.0	81.0
電池 22	80.5	91.0	96.0	89.0	80.0
電池 23	81.0	91.5	95.0	88.0	80.5

【0029】表2および図2に示すように、本発明の活物質を用いた電池4～7、10～15、および20～23は、幅広い環境温度で高い利用率を示した。一方、Coまたは添加元素が少ない比較例の電池は利用率が低下する傾向にあり、特に高温下で利用率の低下が大きかった。また、添加元素の量が多すぎる場合においても、活物質として作用する量が低下するために利用率が低下した。さらに、活物質の比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g} \sim 20\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内でない電池16および17、ならびに、活物質1グラムあたりの細孔容積が $0.01\text{ cm}^3 \sim 0.0$

3 cm^3 の範囲内でない電池18および19についても利用率が低かった。

【0030】次に、2000mAの電流値で充放電サイクルを5000サイクル行い、500サイクル毎に電池の放電容量と内部抵抗とを測定した。測定結果を表3および表4に示す。また、代表的な挙動を示す電池1、4および8について、サイクル数と内部抵抗との関係を図3に、サイクル数と放電容量との関係を図4に示す。

【0031】

【表3】

サイクル サンプル数	内部抵抗 [mΩ]										
	0	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000
電池 1	14.0	12.0	11.5	11.5	11.5	12.0	12.5	14.0	16.0	22.0	35.0
電池 2	13.5	12.0	11.5	11.5	11.5	12.0	12.0	13.0	15.0	18.0	29.0
電池 3	15.0	13.0	12.0	12.0	12.5	13.0	14.0	16.0	24.0	36.0	55.0
電池 4	12.0	10.0	9.5	9.0	9.5	9.5	10.0	10.5	10.5	11.0	11.5
電池 5	12.0	10.5	9.5	9.5	9.0	9.5	9.5	10.0	10.0	11.5	11.5
電池 6	11.5	10.0	9.5	9.5	9.5	10.0	10.0	10.5	11.0	11.5	12.0
電池 7	11.0	9.5	9.0	9.0	9.5	9.5	9.5	10.0	10.0	11.0	11.0
電池 8	13.0	12.0	11.5	11.0	11.5	12.0	13.0	15.0	18.0	24.0	36.0
電池 9	13.5	12.0	11.5	11.0	11.0	11.5	13.5	14.5	18.5	23.0	35.0
電池 10	12.0	10.0	9.0	8.5	9.0	9.0	9.5	9.5	10.0	10.0	11.0
電池 11	12.5	10.0	9.0	8.5	9.0	9.0	10.0	10.0	11.0	11.0	11.5
電池 12	12.0	9.5	8.5	9.0	9.0	9.5	9.5	10.0	10.0	11.5	11.5
電池 13	11.5	9.5	8.5	9.0	9.0	9.5	10.0	10.0	11.0	11.0	11.5
電池 14	12.0	10.0	9.5	9.5	10.0	10.5	10.5	11.0	11.0	12.0	12.5
電池 15	12.0	10.0	9.0	10.0	10.5	11.0	11.5	12.0	12.0	12.5	12.5
電池 16	15.0	11.5	10.5	11.0	11.5	12.0	14.0	18.0	25.0	38.0	60.0
電池 17	14.5	13.0	11.5	11.0	11.0	11.5	12.0	13.0	17.0	25.0	40.0
電池 18	15.5	13.0	12.5	12.5	13.0	13.5	15.0	20.0	28.0	40.0	66.0
電池 19	14.0	12.5	11.0	11.0	11.5	12.0	13.0	15.0	18.0	28.0	42.0
電池 20	11.0	10.0	9.5	9.0	9.5	9.5	10.0	10.5	11.0	11.5	11.5
電池 21	11.5	10.5	10.0	9.5	10.0	10.5	10.5	10.5	11.0	11.5	12.0
電池 22	10.5	9.5	9.0	8.5	9.0	9.5	9.5	10.0	10.5	11.0	11.5
電池 23	10.5	9.5	9.0	8.5	9.0	9.0	9.5	9.5	10.0	11.0	11.0

【0032】

【表4】

サイクル サンプル	放電容量 [mAh]										
	0	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000
電池1	880	875	855	800	750	650	450	240	60	5	0
電池2	950	945	935	905	850	770	600	420	280	150	30
電池3	900	860	800	745	660	470	280	100	15	5	0
電池4	960	955	950	940	935	920	905	895	890	880	860
電池5	950	950	945	945	935	930	910	900	885	875	870
電池6	950	945	940	935	925	920	915	915	900	885	865
電池7	950	950	945	935	930	925	915	910	905	890	870
電池8	900	880	875	865	850	835	825	810	800	780	760
電池9	920	905	885	870	860	845	830	820	815	800	780
電池10	960	955	950	945	935	920	910	895	890	880	855
電池11	950	950	945	940	935	930	910	900	895	875	870
電池12	950	945	945	935	925	920	910	905	900	885	865
電池13	950	950	950	945	940	925	915	910	910	890	865
電池14	950	950	945	935	935	930	910	905	895	880	870
電池15	950	950	945	940	935	930	915	900	895	875	865
電池16	900	870	815	780	680	500	300	150	35	10	5
電池17	910	875	805	745	660	440	275	105	50	15	0
電池18	900	865	800	755	680	470	260	120	55	20	5
電池19	910	855	810	735	665	435	280	100	35	5	0
電池20	950	950	945	940	930	920	905	900	880	870	860
電池21	945	950	950	945	935	920	905	900	885	875	865
電池22	960	955	950	940	925	915	900	895	880	870	855
電池23	955	950	945	940	925	915	905	900	890	880	870

【0033】表3および4、ならびに図3および4に示すように、本発明の水酸化ニッケルを用いた電池は、サイクルを経過しても内部抵抗が上昇せず、高い放電容量を維持した。一方、比較例の電池1～3、8、9、および16～19は、サイクルの経過に伴って内部抵抗が上昇し放電容量が低下した。活物質の比表面積が大きすぎる電池17、および活物質の細孔容積が大きすぎる電池19の場合は、活物質の結晶構造が不十分で劣化が速くなったと考えられる。また、それらの値が小さすぎる電池16および18の場合は、活物質と電解液との接触が不十分であるために反応が不均一となり、同様に劣化が速くなったと考えられる。

【0034】次に、上記電池と同様に、それぞれの正極板を用いて電池を2個ずつ作製した。そして、各電池について、放電状態の電池と充電状態の電池とを1個ずつ用意し、これらの電池を45℃環境下で放置した。放電状態の電池については、48時間おきに電池の開放電圧を測定し、経過日数と開放電圧との関係について測定した。測定結果を表5に示す。また、代表的な挙動を示す電池について経過日数と開放電圧との関係を図5に示す。

【0035】

【表5】

日数 サンプル	開放電圧 [V]						
	0	50	100	150	202	250	300
電池1	1.228	1.110	0.700	0.000	0.000	0.000	0.000
電池2	1.230	1.116	1.005	0.000	0.000	0.000	0.000
電池3	1.232	1.121	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
電池4	1.245	1.136	1.116	1.096	1.075	1.056	1.035
電池5	1.240	1.137	1.121	1.105	1.088	1.072	1.055
電池6	1.210	1.134	1.119	1.102	1.085	1.069	1.050
電池7	1.220	1.140	1.122	1.107	1.090	1.075	1.058
電池8	1.232	1.121	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
電池9	1.215	1.137	1.121	1.105	1.088	1.072	1.055
電池10	1.235	1.177	1.159	1.142	1.124	1.107	1.090
電池11	1.232	1.176	1.164	1.151	1.138	1.126	1.112
電池12	1.220	1.138	1.121	1.106	1.089	1.073	1.056
電池13	1.230	1.141	1.123	1.108	1.092	1.076	1.059
電池14	1.235	1.177	1.159	1.142	1.124	1.107	1.090
電池15	1.232	1.176	1.164	1.151	1.138	1.126	1.112
電池16	1.240	1.108	0.500	0.000	0.000	0.000	0.000
電池17	1.225	1.116	1.005	0.000	0.000	0.000	0.000
電池18	1.240	1.112	0.900	0.000	0.000	0.000	0.000
電池19	1.220	1.122	1.037	0.000	0.000	0.000	0.000
電池20	1.245	1.134	1.120	1.095	1.060	1.041	1.022
電池21	1.242	1.133	1.115	1.100	1.075	1.033	1.015
電池22	1.244	1.137	1.108	1.080	1.050	1.020	1.002
電池23	1.238	1.130	1.105	1.083	1.053	1.024	1.005

【0036】表5および図5に示すように、本発明の活物質を用いていない比較例の電池では72日目以降で急激に電圧低下が発生し、138日の時点ですべての比較例の電池の開放電圧が0Vになってしまった。これは、比較例の電池では活物質の分解反応が促進されるために長期の保存に耐えられなかったためであると考えられる。一方、Coおよび添加元素を最適化し、また、比表面積および細孔容積も最適化した本発明の活物質を用いた電池では、電圧の低下が抑えられ、分解反応が進んでいないことが確認された。

【0037】また、充電状態の電池については、2週間を経過した時点で残存容量を測定した。残存容量の測定結果を表6に示す。

【0038】

【表6】

サンプル No.	活物質の組成式 ($\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{X}_y$)(OH) ₂	放電容量 [mAh]
電池1	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	450
電池2	$\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}(\text{OH})_2$	500
電池3	$\text{Ni}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}(\text{OH})_2$	430
電池4	$\text{Ni}_{0.98}\text{Co}_{0.01}\text{Zn}_{0.01}(\text{OH})_2$	680
電池5	$\text{Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.01}\text{Zn}_{0.06}(\text{OH})_2$	680
電池6	$\text{Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.06}\text{Zn}_{0.01}(\text{OH})_2$	690
電池7	$\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.08}\text{Zn}_{0.04}(\text{OH})_2$	720
電池8	$\text{Ni}_{0.87}\text{Co}_{0.08}\text{Zn}_{0.05}(\text{OH})_2$	650
電池9	$\text{Ni}_{0.87}\text{Co}_{0.07}\text{Zn}_{0.06}(\text{OH})_2$	660
電池10	$\text{Ni}_{0.98}\text{Co}_{0.01}\text{Cd}_{0.01}(\text{OH})_2$	685
電池11	$\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.08}\text{Cd}_{0.04}(\text{OH})_2$	715
電池12	$\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{Ca}_{0.01}(\text{OH})_2$	695
電池13	$\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{Ca}_{0.01}(\text{OH})_2$	705
電池14	$\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}(\text{OH})_2$	715
電池15	$\text{Ni}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}(\text{OH})_2$	700
電池16	$\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.03}\text{Zn}_{0.03}(\text{OH})_2$	580
電池17	$\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.03}\text{Zn}_{0.03}(\text{OH})_2$	500
電池18	$\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.03}\text{Zn}_{0.03}(\text{OH})_2$	580
電池19	$\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.03}\text{Zn}_{0.03}(\text{OH})_2$	600
電池20	$\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.03}\text{Zn}_{0.03}(\text{OH})_2$	705
電池21	$\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.03}\text{Zn}_{0.03}(\text{OH})_2$	715
電池22	$\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.03}\text{Zn}_{0.03}(\text{OH})_2$	720
電池23	$\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.03}\text{Zn}_{0.03}(\text{OH})_2$	690

【0039】表6に示すように、本発明の活物質を用いた電池は残存容量が680mAh以上であり、容量維持率が70%以上と高かった。

【0040】以上、本発明の実施の形態について例を挙げて説明したが、本発明は、上記実施の形態に限定されず本発明の技術的思想に基づき他の実施形態に適用することができる。

【0041】たとえば、上記実施例では、アルカリ蓄電池の一例としてニッケル・水素二次電池を挙げて説明したが、本発明はニッケル・カドミウム電池に適用してもよい。

【0042】また、上記実施例では、元素Xが1種類の元素である場合について説明したが、元素Xとして複数の元素を用いても良好な結果が得られる。

【0043】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の正極活物質およびそれを用いた正極によれば、出力および信頼性が高いアルカリ蓄電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

20 【図1】 本発明の正極活物質を用いたアルカリ蓄電池について一例を示す一部分解斜視図である。

【図2】 本発明および比較例の電池について環境温度と利用率との関係を示すグラフである。

【図3】 本発明および比較例の電池についてサイクル数と内部抵抗との関係を示すグラフである。

【図4】 本発明および比較例の電池についてサイクル数と放電容量との関係を示すグラフである。

【図5】 本発明および比較例の電池について放置時の経過日数と開放電圧との関係を示すグラフである。

30 【符号の説明】

10 アルカリ蓄電池

11 ケース

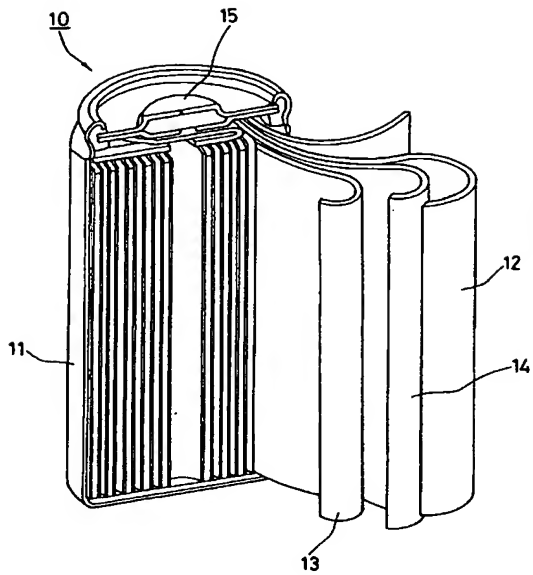
12 正極板

13 負極板

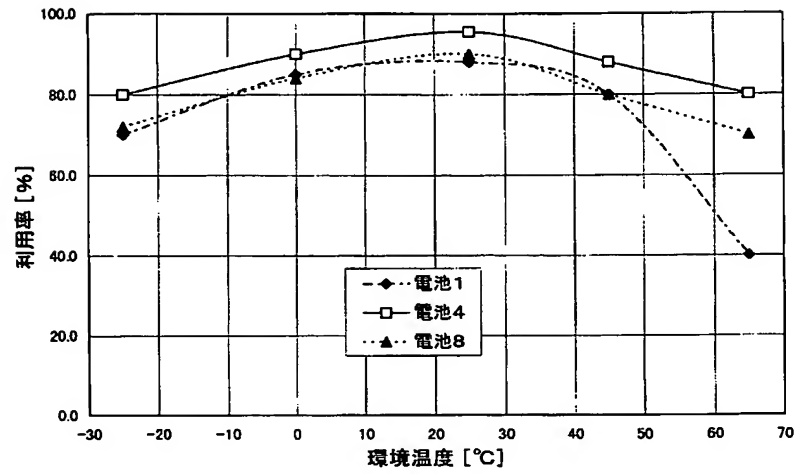
14 セパレータ

15 封口板

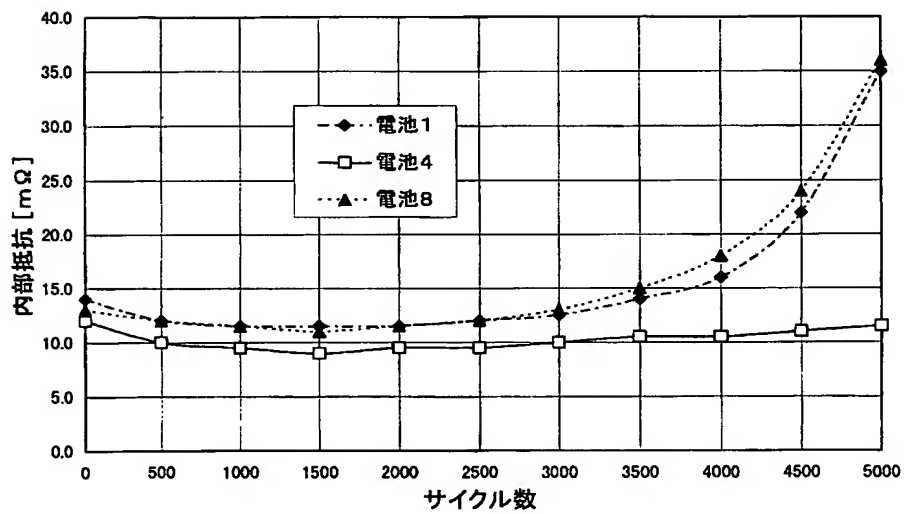
【図 1】



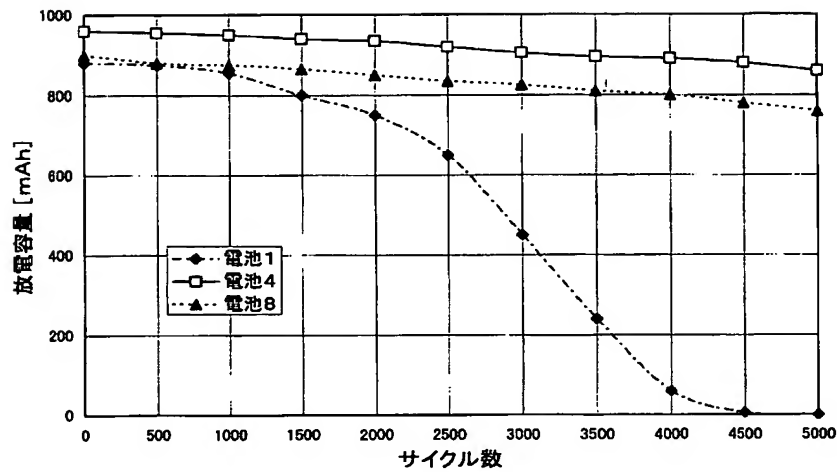
【図 2】



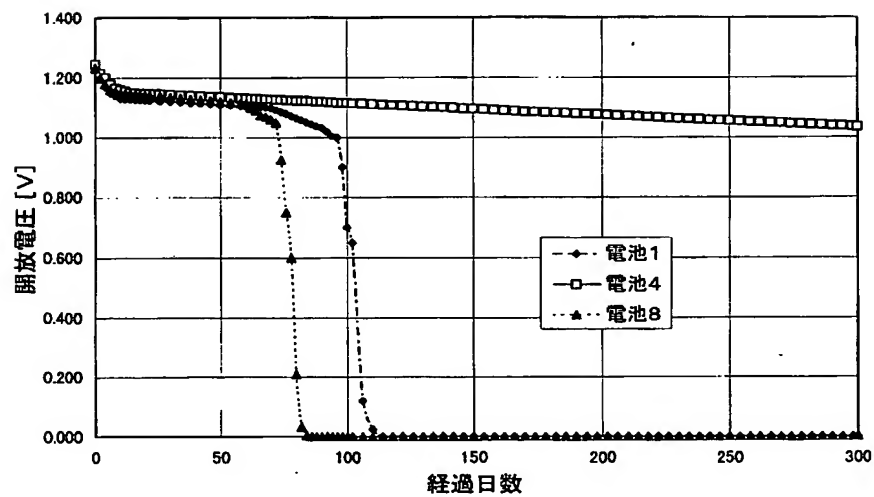
【図 3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72) 発明者 森下 展安
 静岡県湖西市境宿555番地 パナソニック
 E V エナジー株式会社内

F ターム (参考) 5H050 AA01 AA05 AA09 BA11 BA14
 CA03 CA04 CB16 CB17 FA05
 HA02 HA07